

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. August 2005 (25.08.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/077877 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: **C07C 47/058**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/001318

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. Februar 2005 (10.02.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 006 649.3
11. Februar 2004 (11.02.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **RUMPF, Bernd** [DE/DE]; Neugärtenring 91, 68766 Hockenheim (DE). **STROEFER, Eckhard** [DE/DE]; Karl-Kuntz-Weg 9, 68163 Mannheim (DE). **LANG, Ortmund** [DE/DE]; Auf Dungen 17, 66909 Quirnbach (DE). **LANG, Neven** [DE/DE]; Dürerstr. 16, 68163 Mannheim (DE).

(74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; Isenbruck, Bösl, Hörschler, Wichmann, Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A HIGHLY CONCENTRATED FORMALDEHYDE SOLUTION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER HOCHKONZENTRIERTEN FORMALDEHYDLÖSUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a highly concentrated formaldehyde solution by the separation of water from a lower-concentration formaldehyde solution with a formaldehyde content of between 5 and 50 wt. %. According to said method, the lower-concentration formaldehyde solution is supplied to a preheater, where it is heated. The solution is then expanded by means of a pressure maintenance device and subsequently concentrated in a spiral evaporator to obtain a vapour stream and the highly concentrated formaldehyde solution as the bottom stream. Said method is characterised in that the heated lower-concentration formaldehyde solution in the pressure maintenance device is expanded to form a two phase mixture, which is supplied to the spiral evaporator.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Herstellung einer hochkonzentrierten Formaldehydlösung durch Abtrennung von Wasser aus einer niedriger konzentrierten Formaldehydlösung mit einem Formaldehydgehalt zwischen 5 und 50 Gew.-% vorgeschlagen, wonach man die niedriger konzentrierte Formaldehydlösung einem Vorwärmer zuführt und im Vorwärmer erhitzt, über eine Druckhaltevorrichtung entspannt und in einem Wendelrohrverdampfer unter Erhalt eines Brüdenstromes sowie der hochkonzentrierten Formaldehydlösung als Sumpfstrom aufkonzentriert, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die erhitzte niedriger konzentrierte Formaldehydlösung in der Druckhaltevorrichtung zu einem zweiphasigen Gemisch entspannt, das man dem Wendelrohrverdampfer zuführt.

WO 2005/077877 A1

Verfahren zur Herstellung einer hochkonzentrierten Formaldehydlösung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer hochkonzentrierten Formaldehydlösung durch Abtrennung von Wasser aus einer niedriger konzentrierten Formaldehydlösung.

Formaldehyd ist eine wichtige Industriechemikalie und wird zur Herstellung zahlreicher
10 Industrieprodukte und Verbrauchsartikel eingesetzt. In über 50 Industriezweigen wird derzeit Formaldehyd verwendet, im Wesentlichen in Form von wässrigen Lösungen oder Formaldehyd enthaltenden Kunstharzen. Kommerziell erhältliche, wässrige Formaldehydlösungen weisen Gesamtkonzentrationen von 20 bis 55 Gew.-% Formaldehyd in Form von monomerem Formaldehyd, Methylenglykol und Polyoxymethylenglykolen auf. Somit wird
15 in industriell angewendeten Synthesen, die unter Einsatz von wässrigen Formaldehydlösungen verlaufen, zusammen mit dem Formaldehyd eine große Menge Wasser eingetragen, die in der Synthese im Allgemeinen nicht benötigt wird. Diese hohe Wasserlast bestimmt die Größe der Reaktoren, deren Peripherie sowie die Aufarbeitung der Produkte. Des Weiteren muss das überschüssige Wasser als Abwasser behandelt und entsorgt werden. Gegebenenfalls ist es erforderlich, das Wasser unter erheblichem Energieeinsatz thermisch abzutrennen. Somit ist es wünschenswert, die Wasserlast in Synthesen, die den Einsatz wässriger Formaldehydlösungen erfordern, zu verringern, indem möglichst hochkonzentrierte wässrige Formaldehydlösungen eingesetzt werden.

- 25 Die Herstellung und Verwendung solcher hochkonzentrierter wässriger Formaldehydlösungen ist jedoch problematisch, da bei höher konzentrierten Lösungen, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, Feststoffe ausfallen. Wässrige Formaldehydlösungen mit mehr als 30 Gew.-% Formaldehyd werden bei einer Lagerung bei Raumtemperatur bereits trüb, da höhere Polyoxymethylenglykole ($\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$; $n \geq 8$) gebildet werden, die ausfallen. (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Edition, 2000 electronic release, Formaldehyde; chapter 2 (physical properties), 2.2 (aqueous solutions), Seite 2, dritter Absatz). Bei höheren Temperaturen nimmt zwar die Löslichkeit der in der wässrigen Formaldehydlösung enthaltenen Produkte zu, jedoch erfolgt die unerwünschte Bildung von Ameisensäure durch Cannizzaro-Reaktion. Daher haben beispielsweise durch Destillation bei höheren Tempera-
30 turen und Drücken erzeugte hochkonzentrierte Formaldehydlösungen hohe Ameisensäuregehalte und sind somit durch niedrige pH-Werte gekennzeichnet.